

DE 19857317

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Powder-coated domestic appliances, e.g. ovens or washing machines, with an abrasion-resistant topcoat based on a condensation silicone system containing nano-scale inorganic particles and organic epoxide

Patent Assignee: BSH BOSCH & SIEMENS HAUSGERAETE GMBH (BOSC); INST NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMB (NEUE-N); BSH BOSCH & SIEMENS HAUSGERAETE GMBH (BSHB)

Inventor: DITTFURTH C; JOERDENS F; SCHMIDMAYER G; SCHMIDT H; SEPEUR S; WINKLER R

Abstract (Basic): DE 19857317 A1

NOVELTY - Powder-coated domestic appliances with a scratch- and abrasion-resistant topcoat based on a condensation-cured silicone system which also contains nano-scale inorganic particles and organic monomer(s), oligomer(s) or polymer(s) with at least one epoxide group.

DETAILED DESCRIPTION - Domestic appliances with a powder-coated surface and a scratch- and abrasion-resistant topcoat produced with a paint containing (a) condensates based on hydrolysable silanes with at least one non-hydrolysable substituent, at least one of which carries an epoxide group, (b) a hardening catalyst selected from Lewis bases and alcoholates of titanium, zirconium or aluminium, (c) a nano-scale inorganic solid with a particle size of 1-100 nm and (d) at least one organic monomer, oligomer or polymer with at least one epoxide group.

USE - Coated substrates include metal housings for kitchen stoves, basins, refrigerators and freezers, washing machines, driers, dishwashers, coffee machines, irons, toasters and other kitchen equipment, hair driers, mixers, vacuum cleaners, hand driers etc.

ADVANTAGE - Enables the production of powder-coated substrates with a thin, flexible topcoat with very good scratch resistance, surface hardness and abrasion resistance, which is not subject to cracking or embrittlement at elevated temperature (especially alternating high/low temperature).

pp; 8 DwgNo 0/0



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 57 317 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 D 183/06
C 09 D 185/00
// C 09 D 7/12, 17/00

⑳ Aktenzeichen: 198 57 317.0
㉔ Anmeldetag: 11. 12. 1998
㉕ Offenlegungstag: 15. 6. 2000

DE 198 57 317 A 1

㉚ **Anmelder:**

Institut für Neue Materialien gemeinnützige GmbH,
66123 Saarbrücken, DE; BSH Bosch und Siemens
Hausgeräte GmbH, 81669 München, DE

㉛ **Vertreter:**

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

㉞ **Erfinder:**

Dittfurth, Carola, 66123 Saarbrücken, DE; Sepeur,
Stefan, 66787 Wadgassen, DE; Winkler, Ralf-Peter,
66113 Saarbrücken, DE; Schmidt, Helmut, 66130
Saarbrücken, DE; Jördens, Frank, 83301 Traunreut,
DE; Schmidmayer, Gerhard, 83093 Bad Endorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Haushaltsgeräte**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Haushaltsgeräte, die auf einer mit
einem Pulverlack beschichteten Oberfläche eine kratz-
und abriebbeständige Deckschicht aus einem Lack auf-
weisen, welcher umfaßt:

- a) Kondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit
mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten,
wobei die hydrolysierbaren Silane an mindestens einem
nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe
aufweisen;
- b) einen Härtungskatalysator, der ausgewählt ist aus Le-
wis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder
Aluminium;
- c) nanoskalige anorganische Feststoff-Teilchen mit einer
Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm; und
- d) mindestens ein organisches Monomer, Oligomer oder
Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe.

DE 198 57 317 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Haushaltsgeräte mit einer kratz- und abriebbeständigen Deckschicht aus einem Lack, welcher Kondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer Epoxidgruppe umfaßt, auf einem pulverlackierten Substrat.

Aus dem Stand der Technik sind die Vorteile von Pulverlacken zur Beschichtung von Oberflächen bekannt, wie z. B. sehr gute Haftung auf Metalloberflächen, Korrosionsschutz für Metalloberflächen und einfache Verarbeitbarkeit. Ein hohes Interesse besteht jedoch an Verbesserungen hinsichtlich der Schichtmorphologie (Erhöhung der Glätte und Gleichmäßigkeit, Senkung der Schichtdicke) und an der Erhöhung der Oberflächenhärte und Abriebbeständigkeit. Im Bereich der Acrylat-Pulverlacke sind mehrere Verfahren bekannt, um die pulverlackierte Oberfläche mit einem naßchemisch aufgetragenen Überzug auf Basis organisch-anorganischer Copolymere zu versehen.

JP-A-04318088 beschreibt ein Methacryloxypropyltrimethoxysilan-Styrol-Copolymer zur Beschichtung von mit einem Acrylat-Pulverlack beschichteten Oberflächen. Die transparenten, 20–30 µm dicken Überzüge sollen eine gute Säure- und Kratzbeständigkeit aufweisen.

JP-A-06039349 beschreibt ein Beschichtungsmaterial auf der Basis von Polymerisationsprodukten von hydrolysierbaren Silanen mit Methacryloyloxypropyl-Substituent, weiteren hydrolysierbaren Silanen, Acrylat, Methacrylat und Epoxymethacrylat sowie dem Härtungskatalysator Aluminium-tris(acetylacetonat).

Es ist bekannt, daß im wesentlichen anorganische Überzüge, das heißt Überzüge auf Basis anorganischer Komponenten, häufig gute Oberflächenhärte und Abriebbeständigkeit aufweisen. Aufgrund ihrer hohen Härte sind anorganische Überzüge aber spröder als im wesentlichen organische Überzüge, das heißt Überzüge auf Basis organischer Komponenten, so daß es zu Rißbildungen kommen kann. Insbesondere sind anorganische Überzüge spröder als organische Pulverlack-Überzüge, so daß es bei der thermischen Härtung bei Temperaturen nahe der Vernetzungstemperatur des Pulverlacks und bei Temperaturwechselbelastungen des Beschichtungsverbunds zur Rißbildung kommen kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, auf pulverlackierten Oberflächen von Haushaltsgeräten eine dünne, abriebbeständige Schicht aufzutragen, ohne daß Rißbildung und Sprödigkeit bei Temperaturbelastung auftreten.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Haushaltsgeräte gelöst, die auf einer mit einem Pulverlack beschichteten Oberfläche eine kratz- und abriebbeständige Deckschicht aus einem Lack aufweisen, welcher umfaßt:

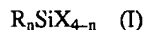
- a) Kondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten, wobei die hydrolysierbaren Silane an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweisen;
- b) einen Härtungskatalysator, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium;
- c) nanoskalige anorganische Feststoff-Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm; und
- d) mindestens ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe.

Erfindungsgemäß werden überraschenderweise dünne, hochabriebbeständige Beschichtungen erhalten, die besonders gut auf pulverlackierten Oberflächen haften, in ihrer Flexibilität dem Pulverlack sehr gut angepaßt sind und dadurch eine deutlich verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit (keine Rißbildung bei Herstellung und Anwendung) aufweisen und außerdem eine sehr gute Kratzfestigkeit bzw. Oberflächenhärte und Abriebbeständigkeit zeigen.

Gegenüber dem Stand der Technik ist das erfindungsgemäße Verfahren einfacher durchzuführen, da es keine aufwendige Herstellung von Copolymeren bzw. Polymerisationsprodukten hydrolysierten Silane mit organischen Monomeren oder Oligomeren vor dem Lackauftrag erfordert, so daß wesentlich dünnere Schichten gebildet können, welche die vorstehend genannten Vorteile aufweisen.

Bei den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten, wobei die hydrolysierbaren Silane an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweisen, handelt es sich um eine oder mehrere Siliciumverbindungen, die über 1 bis 3, bevorzugt 2 oder 3, besonders bevorzugt 3, hydrolysierbare Reste und 1, 2 oder 3, vorzugsweise einen, nicht hydrolysierbaren Rest verfügt. Mindestens einer der nicht hydrolysierbaren Reste verfügt über mindestens einen Epoxidring.

Beispielsweise handelt es sich bei den Silanen der Komponente a) um Verbindungen der allgemeinen Formel (I):



worin $n = 1, 2$ oder 3 , bevorzugt 1 oder 2 , besonders bevorzugt 1 ist, X gleich oder verschieden sein kann und ein Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C_{1-4} -Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C_{6-10} -Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C_{14} -Acyloxy, wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl) ist, und R gleich oder verschieden sein und ein nicht hydrolysierbarer Rest ist, wobei mindestens ein Rest R eine Epoxidgruppe aufweist.

Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste X sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy. Beispiele für nicht hydrolysierbare Reste R ohne Epoxidring sind Alkyl, insbesondere C_{1-4} -Alkyl (wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C_{2-4} -Alkenyl, wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (insbesondere C_{2-4} -Alkynyl, wie z. B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (insbesondere C_{6-10} -Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z. B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können. Auch Methacryl- und Methacryloxypropylreste verdienen in diesem Zusammenhang als Reste R Erwähnung.

Beispiele für nicht hydrolysierbare Reste R mit Epoxidring sind insbesondere solche, die über eine Glycidyl- bzw. Glycidyloxygruppe verfügen. Diese können über eine Alkylengruppe, z. B. ein C_1 - C_6 -Alkyl, wie Methylen, Ethylen,

Propylen, Butylen, mit dem Siliciumatom verknüpft sein. Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare hydrolysierbare Silane können z. B. der EP-A-195493 entnommen werden.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte hydrolysierbare Silane sind diejenigen der allgemeinen Formel (II):

X_3SiR (II)

5

in welcher die Reste X, gleich oder verschieden voneinander (vorzugsweise identisch), für eine hydrolysierbare Gruppe, beispielsweise eine der vorstehend für die Formel (I) beschriebenen Reste X, vorzugsweise C_{1-4} -Alkoxy und besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy, stehen und R einen Glycidyl- (C_{1-6}) -alkylen-Rest darstellt. Wegen der leichten Zugänglichkeit wird γ -Glycidylpropyltrimethoxysilan (im folgenden als GPTS abgekürzt) erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt.

10

Neben den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer Epoxidgruppe können auch andere hydrolysierbare Verbindungen für den Aufbau der anorganischen Matrix eingesetzt werden. Unter anderen hydrolysierbaren Verbindungen werden dabei im folgenden solche verstanden, bei denen es sich nicht um hydrolysierbares Silan mit mindestens einer Epoxidgruppe handelt. Diese anderen Verbindungen enthalten ebenfalls ein anorganisches Element mit daran gebundenen hydrolysierbaren Substituenten.

15

Es können eine oder mehrere andere hydrolysierbare Verbindungen zusammen mit dem oder den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer Epoxidgruppe in der Komponente a) eingesetzt werden, wobei die Menge der anderen hydrolysierbaren Verbindungen 80 Mol-%, und insbesondere 60 Mol-% bezogen auf die insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen, bevorzugt nicht übersteigt. Bevorzugt sind mindestens 10 und besonders bevorzugt mindestens 20 Mol-% aller eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen die anderen hydrolysierbaren Verbindungen, die von der bzw. den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer Epoxidgruppe an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten verschieden sind.

20

Als andere hydrolysierbare Verbindungen kommen beispielsweise hydrolysierbare Verbindungen von Elementen in Frage, die aus der dritten und vierten Hauptgruppe (insbesondere B, Al, Ga, Si, Ge und Sn) und der dritten bis fünften Nebengruppe des Periodensystems (insbesondere Ti, Zr, Hf, V, Nb und Ta) ausgewählt sind. Es können jedoch auch andere Metallverbindungen zu vorteilhaften Ergebnissen führen, wie beispielsweise solche von Zn, Mo und W. Besonders bevorzugt handelt es sich um hydrolysierbare Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Ti, Zr, Al, B, Sn und V, die mit der bzw. den hydrolysierbaren Silanen gemäß Komponente a) hydrolysiert werden.

25

Alle diese Verbindungen enthalten hydrolysierbare Gruppen. Als Beispiele kann auf die in Formel (I) aufgeführten Beispiele für X verwiesen werden. Die Verbindungen können auch neben den hydrolysierbaren Gruppen nicht hydrolysierbare Gruppen aufweisen. Dies ist aber außer für Si nicht bevorzugt. Als Beispiele kann auf die in Formel (I) aufgeführten Beispiele für R verwiesen werden mit der Maßgabe, daß R keine Epoxy-haltige Gruppe ist. Für die einsetzbaren Silane kann mit der vorstehend genannten Maßgabe zum Beispiel auf die allgemeine Formel (I) verwiesen werden, wobei n auch 0 sein kann.

30

35

Konkrete Beispiele für diese anderen hydrolysierbaren Verbindungen sind:

$Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(O-n\text{- oder }i-C_3H_7)_4$, $Si(OC_4H_9)_4$, $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $Si(OOCC_3H)_4$, CH_3-SiCl_3 , $CH_3-Si(OC_2H_5)_3$, $C_2H_5-SiCl_3$, $C_2H_5-Si(OC_2H_5)_3$, $C_3H_7-Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5-Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5-Si(OC_2H_5)_3$, $(CH_3O)_3-Si-C_3H_6-Cl$, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(CH_3)_2Si(OH)_2$, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, $(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$, $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(i-C_3H_7)_3SiOH$, $CH_2=CH-Si(OOCC_3H)_3$, $CH_2=CH-SiCl_3$, $CH_2=CH-Si(OCH_3)_3$, $CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CH-Si(OC_2H_4OCH_3)_3$, $CH_2=CH-CH_2-Si(OCH_3)_3$, $CH_2=CH-CH_2-Si(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CH-CH_2-Si(OOCH_3)_3$, $CH_2=C(CH_3)-COO-C_3H_7-Si(OCH_3)_3$, $CH_2=C(CH_3)-COO-C_3H_7-Si(OC_2H_5)_3$, $Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O-n-C_3H_7)_3$, $Al(O-i-C_3H_7)_3$, $Al(OC_4H_9)_3$, $Al(O-i-C_4H_9)_3$, $Al(O-sek-C_4H_9)_3$, $AlCl_3$, $AlCl(OH)_2$, $Al(OC_2H_4OC_4H_9)_3$, $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_3H_7)_4$, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(2\text{-ethylhexoxy})_4$; $ZrCl_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(O-i-C_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $ZrOCl_2$, $Zr(2\text{-ethylhexoxy})_4$, sowie Zr-Verbindungen, die komplexierende Reste aufweisen, wie z. B. β -Diketon und Methacryl-Reste, BCl_3 , $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$, $SnCl_4$, $Sn(OCH_3)_4$, $Sn(OC_2H_5)_4$, $VOCl_3$ und $VO(OCH_3)_3$.

40

45

Die hydrolysierbaren Silane gemäß Komponente a) sowie gegebenenfalls die anderen hydrolysierbaren Verbindungen werden zusammen z. B. in einer Menge von 40 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen (Komponente a) und die anderen hydrolysierbaren Verbindungen) und der Komponenten b) bis d) eingesetzt.

50

Der Lack für die Deckschicht umfaßt ferner einen Härtungskatalysator, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium. Dieser Härtungskatalysator wirkt insbesondere als Katalysator für die Epoxid-Epoxid- bzw. Polyol-Epoxid-Vernetzung. Der Härtungskatalysator wird in den entsprechenden Zusammensetzungen im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,6 Mol pro Mol Epoxidgruppe der hydrolysierbaren Silane gemäß Komponente a) eingesetzt. Bevorzugt sind Mengen im Bereich von 0,02 bis 0,4 und insbesondere 0,05 bis 0,3 Mol Härtungskatalysator pro Mol Epoxidgruppe.

55

Als Härtungskatalysator kann z. B. eine Lewis-Base eingesetzt werden. Bei der Lewis-Base handelt es sich vorzugsweise um eine Stickstoffverbindung. Derartige Stickstoffverbindungen können z. B. ausgewählt werden aus N-Heterocyclen, Aminogruppen-haltigen Phenolen, polycyclischen Aminen und Ammoniak (vorzugsweise als wäßrige Lösung). Konkrete Beispiele hierfür sind 1-Methylimidazol, 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenol, 2,4,6-Tris(N,N-dimethylaminomethyl)phenol und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen. Besonders bevorzugt unter diesen Verbindungen ist 1-Methylimidazol.

60

Eine weitere Klasse von stickstoffhaltigen Lewis-Basen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind hydrolysierbare Silane, die über mindestens einen nicht hydrolysierbaren Rest verfügen, der mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe umfaßt. Derartige Silane können zusammen mit der oder den hydrolysierbaren Silanen gemäß Komponente a) hydrolysiert werden und stellen dann eine in das organisch modifizierte anorganische Netzwerk eingebaute Lewis-Base dar. Bevorzugte stickstoffhaltige Siliciumverbindungen sind solche der allgemeinen Formel

65

(III):

 X_3SiR'' (III)

5 worin die Reste X wie im Falle der allgemeinen Formel (I) oben definiert sind, und R'' für einen nicht hydrolysierbaren, an Si gebundenen Rest steht, der mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe umfaßt. Konkrete Beispiele für derartige Silane sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-[N'-(2'-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-amino-propyltrimethoxysilan und N-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-4,5-dihydroimidazol.

10 Anstelle oder zusätzlich zu der Lewis-Base kann als Härtungskatalysator ein Alkoholat von Ti, Zr oder Al eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich um ein solches der allgemeinen Formel (IV)

 $M(OR''')_m$ (IV)

15 worin M für Ti, Zr oder Al steht, R''' eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl) oder eine Alkylenoxyalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowohl für die Alkylen- als auch die Alkyleinheit (z. B. Methylen, Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen für die Alkyleinheit und die vorstehend für die Alkylgruppe genannten Beispiele für die Alkyleinheit) darstellt und n 4 (M = Ti, Zr) oder 3 (M = Al) ist. Bevorzugte Härtungskatalysatoren sind $Al(OCH_2CH_2OC_4H_9)_3$ (Aluminiumtributoxyethanolat), wobei die Butylgruppe vorzugsweise eine n-Butylgruppe ist, Aluminium-sek.-butylat und Mischungen von Aluminiumtributoxyethanolat und Aluminium-sek.-butylat.

Der Härtungskatalysator wird z. B. in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen und der Komponenten b) bis d) eingesetzt.

Die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen können aus beliebigen anorganischen Materialien bestehen, insbesondere bestehen sie jedoch aus Metallen oder Metallverbindungen wie beispielsweise (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie ZnO, CdO, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Cu_2O , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , MoO_3 oder WO_3 ; Chalkogeniden wie beispielsweise Sulfiden (z. B. CdS, ZnS, PbS und Ag_2S), Seleniden (z. B. GaSe, CdSe und ZnSe) und Telluriden (z. B. ZnTe oder CdTe), Halogeniden wie AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI_2 und PbI_2 ; Carbiden wie CdC_2 oder SiC; Arseniden wie AlAs, GaAs und GeAs; Antimoniden wie InSb; Nitriden wie BN, AlN, Si_3N_4 und Ti_3N_4 ; Phosphiden wie GaP, InP, Zn_3P_2 und Cd_3P_2 ; Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten, Stannaten und den entsprechenden Mischoxiden (z. B. solchen mit Perowskitstruktur wie $BaTiO_3$ und $PbTiO_3$). Es kann eine Art von nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen oder eine Mischung verschiedener nanoskaliger anorganischer Feststoff-Teilchen eingesetzt werden. Bei den nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen handelt es sich bevorzugt um ein Oxid, Oxidhydrat, Nitrid oder Carbid von Si, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Si, Al, B, Ti und Zr. Bevorzugte teilchenförmige Materialien sind Böhmit, ZrO_2 und TiO_2 sowie Titanitrid. Besonders bevorzugt werden nanoskalige Böhmitteilchen.

Die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen sind in Form von Pulvern im Handel erhältlich und die Herstellung von (sauer stabilisierten) Solen daraus ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt. Außerdem kann hierzu auf die unten angegebenen Herstellungsbeispiele verwiesen werden. Das Prinzip der Stabilisierung von nanoskaligem Titanitrid mittels Guanidinpropionsäure ist z. B. in der DE 43 34 639 beschrieben.

Die Variation der nanoskaligen Teilchen geht in der Regel mit einer Variation des Brechwerts der entsprechenden Materialien einher. So führt z. B. der Ersatz von Böhmit-Teilchen durch ZrO_2 - bzw. TiO_2 -Teilchen zu Materialien mit höheren Brechwerten, wobei sich der Brechwert nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung additiv aus dem Volumen der hochbrechenden Komponente und der Matrix ergibt.

45 Die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen besitzen im allgemeinen eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm. Dieses Material kann in Form eines Pulvers eingesetzt werden, wird jedoch vorzugsweise in Form eines (insbesondere sauer stabilisierten) Sols verwendet.

Die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen können, insbesondere wenn auf sehr gute hochkratzfeste Eigenschaften Wert gelegt wird, in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen und der Komponenten b) bis d), eingesetzt werden. Im allgemeinen liegt der Gehalt an nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen im Bereich von 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen und der Komponenten b) bis d).

Es können auch nanoskalige anorganische Feststoff-Teilchen eingesetzt werden, die mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen versehen sind. Solche polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Nanopartikel und ihre Herstellung sind z. B. in der DE 197 46 885 beschrieben.

Als weitere Komponente enthält der erfindungsgemäß verwendete Deckschichtlack mindestens ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe oder Mischungen davon. Bei diesen organischen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren mit Epoxidgruppen handelt es sich z. B. um an sich bekannte Verbindungen, die nach dem Stand der Technik als Epoxidharze, Gießharze und als Epoxyreaktivverdünner eingesetzt werden. Es kann sich dabei um z. B. um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Verbindungen, um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Ester oder Ether, oder Mischungen davon, z. B. auf Basis von Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, Propylenglycol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethanol, Pentaerythrit, Bisphenol A, Bisphenol F oder Glycerin, jeweils als Monomere, Oligomere oder Polymere, handeln, die mindestens eine Epoxidgruppe aufweisen. Sie können auch mehr Epoxidgruppen, im Fall von Monomeren oder Oligomeren z. B. 2 oder 3, aufweisen.

65 Konkrete Beispiele sind 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxycyclohexyl)adipat, 1,4-Butandiolglycidether, Phenylglycidether, o-Kresylglycidether, p-tert.-Butyl-Phenylglycidether, Cyclohexandimethanoldiglycidether, Glycerintriglycidether, Neopentylglykoldiglycidether, Pentaerythritpolyglycidether, 2-Ethyl-Hexylglycidether, 1,6-Hexandiolglycidether, Polypropylenglykoldi-glycidether, Epoxidharze auf der Basis von

Bisphenol-A, Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol-F, Epoxidharze auf der Basis vom Bisphenol-A/F.

Die einsetzbaren Epoxidharze weisen bevorzugt ein Epoxidäquivalentgewicht von 130 bis 455 g/Äquivalent auf und sind vorzugsweise flüssig mit einer Viskosität von 1,2 bis 12.000 mPas bei 25°C.

Als organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe können z. B. frei erhältliche Handelsprodukte, wie die Produkte Ruetapox® (Fa. Bakelite AG), die Produkte Polypox R® (Fa. U. Prümmer Polymer-Chemie GmbH), die Produkte Araldit® GY 257, Araldit® GY 266, Araldit GY 179, Araldit PY 309, Araldit DY 3601, Araldit CIBA, Araldit® GY 285 (Fa. Carl Roth und Fa. Ciba-Geigy) und die Produkte Cyracure® Resin UVR 6128, Cyracure® Resin UVR 6110 (Fa. Union Carbide) verwendet werden.

Das organische Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe wird z. B. in einer Menge von 6 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen und der Komponenten b) bis d) eingesetzt.

Zur Bildung der Kondensate a) werden die hydrolysierbaren Silane mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten mit mindestens einer Epoxidgruppe, gegebenenfalls, falls diese eingesetzt werden, zusammen mit den vorstehend beschriebenen anderen hydrolysierbaren Verbindungen, hydrolysiert. Dabei wird vorzugsweise unter Verwendung eines Katalysators hydrolysiert. Bevorzugt werden Katalysatoren, die nicht gleichzeitig Kondensationskatalysatoren für die Epoxid-Epoxid-Vernetzung sind. Ein bevorzugter saurer Katalysator ist wäßrige HCl. Dabei wird die Hydrolyse vorzugsweise so durchgeführt, daß pro Mol hydrolysierbarem Rest 0,5 bis 4,0 Mol H₂O verwendet wird. Die Hydrolyse wird beispielsweise bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei der Hydrolyse treten auch Kondensationsreaktionen zwischen den hydrolysierbaren Verbindungen auf, wobei Kondensate entstehen. Der Kondensationsgrad hängt von den Reaktionsparametern ab, so daß der Fachmann durch Einstellung dieser Parameter den Kondensationsgrad nach Bedarf einstellen kann. Im allgemeinen wird so gearbeitet, daß vor Zugabe der restlichen Komponenten b) bis c) zwar schon teilweise Kondensation stattgefunden hat, es aber noch nicht zur vollständigen Kondensation gekommen ist, so daß man auch von Vorkondensaten sprechen kann. Die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen (Komponente c)) können aber auch schon vor der Hydrolyse zu den hydrolysierbaren Silanen und gegebenenfalls der anderen hydrolysierbaren Verbindungen zugegeben werden. Vorzugsweise werden die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen als Suspension in dem bevorzugten Katalysator, wäßrige HCl, zugegeben.

Nach der Hydrolyse und teilweisen Kondensation schließt sich dann die Zugabe der anderen Komponenten in beliebiger Reihenfolge an. Wie gesagt, kann die Hydrolyse aber z. B. auch in Gegenwart der nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen erfolgen.

Werden neben den relativ reaktionsträgen Siliciumverbindungen auch reaktionsfähigere andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt, wie z. B. solche von Ti, Zr und Al, empfiehlt es sich, das Wasser schrittweise und/oder unter Eiskühlung zuzugeben und/oder Verbindungen einzusetzen, die aufgrund von Komplexbildung reaktionsträger gemacht wurden (wie z. B. im Falle von Al(OC₂H₄OC₄H₉)₃).

Zwecks Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Zusammensetzungen können diesen gegebenenfalls inerte Lösungsmittel auf irgendeiner Stufe der Herstellung zugesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Lösungsmitteln um bei Raumtemperatur flüssige Alkohole und/oder Alkoholether, z. B. C₁-C₈-Alkohole, die im übrigen auch bei der Hydrolyse der bevorzugt eingesetzten Alkoxide der betreffenden Elemente entstehen, oder Monoether von Diolen wie Ethylenglycol oder Propylenglycol mit C₁-C₈ Alkoholen.

Weiter kann der Lack für die Deckschicht weitere Additive enthalten. Dabei handelt es sich um die üblichen Additive, wie z. B. Färbemittel, Verlaufsmittel, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, wie sterisch gehinderte Amine (HALS), Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren (wenn eine photochemische Härtung der Zusammensetzung beabsichtigt ist) und thermische Polymerisationskatalysatoren.

Bei dem zu beschichteten Substrat kann es sich z. B. um ein Substrat aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik handeln. Bevorzugt handelt es sich um ein Substrat aus Metall. Das Substrat kann vorbehandelt sein, z. B. durch eine Phosphatierung. Gegebenenfalls ist das Substrat bereits mit üblichen Grundierungen oder Beschichtungen versehen.

Auf das Substrat wird ein Pulverlack aufgebracht. Bei einem Pulverlack handelt es sich um einen in Pulverform aufgetragenen Lack, dessen filmbildende Phase aus Bindemittel, gegebenenfalls Pigmenten, gegebenenfalls Füllstoffen und gegebenenfalls Additiven besteht und der nach dem Einbrennen einen Lackfilm bildet. Bei dem eingesetzten Pulverlack kann es sich um jeden nach dem Stand der Technik bekannten Pulverlack handeln. Für duomere Lackfilme (thermosetting powder coatings) werden Härter und Bindemittel wie z. B. Epoxide, Polyester, Epoxid-Polyester-Gemische, Polyurethane oder Acrylate eingesetzt. Bei thermoplastischen Pulverlacken werden als Bindemittel z. B. Polyolefine oder PVC eingesetzt.

Der Auftrag des Pulverlacks erfolgt nach den üblichen Verfahren. Anschließend wird aus dem Pulver ein Film auf dem Substrat gebildet, der gehärtet wird. Auf der durch den Pulverlack gebildeten gehärteten Lackschicht wird dann der Lack für die Deckschicht aufgetragen.

Der Auftrag des vorstehend beschriebenen Decklacks auf das pulverlackierte Substrat kann durch Standard-Beschichtungsverfahren, wie z. B. Tauchen, Streichen, Bürsten, Rakeln, Walzen, Sprühen und Schleudern, erfolgen.

Gegebenenfalls nach vorheriger Antrocknung bei Raumtemperatur (zur teilweisen Entfernung der Lösungsmittel) wird dann eine Härtung (Kondensation) durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt die Härtung thermisch bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 340°C, bevorzugt bei 70 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt bei 90 bis 180°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck.

Durch die erfindungsgemäß eingesetzten Deckschichtlacke können für die Deckschicht Schichtdicken von z. B. 1 bis 30 µm, bevorzugt 1 bis 20 µm und insbesondere 3 bis 10 µm, erhalten werden.

Die Beschichtungen können, falls gewünscht, hohe Transparenz aufweisen und zeichnen sich daneben auch durch eine hohe Kratzfestigkeit aus.

Desweiteren wurde überraschenderweise festgestellt, daß durch den Einsatz der organischen Monomere, Oligomere und/oder Polymere mit mindestens einer Epoxidgruppe keine nachteilige Versprödung, sondern im Gegensatz dazu eine vorteilhafte Flexibilisierung ohne negative Beeinträchtigung der Kratz- und Abriebbeständigkeit oder der Säurebestän-

digkeit erhalten werden kann. Es entstehen gut haftende Decklacksschichten, die in ihrer Flexibilität dem Pulverlack sehr gut angepaßt sind und dadurch eine deutlich verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit (keine Rißbildung bei Herstellung und Anwendung) aufweisen. Durch den Decklacküberzug werden Unebenheiten der Pulverlackoberfläche (Orangenhaut) ausgeglichen und die beschichteten Gegenstände erhalten ein ansprechenderes Erscheinungsbild.

- 5 Die erfindungsgemäß verwendeten Decklacke eignen sich somit hervorragend zur Beschichtung von pulverlackierten Substraten von Haushaltsgeräten. Sie eignen sich insbesondere zur Beschichtung von pulverlackierten Oberflächen bzw. Gehäusen, insbesondere Metallgehäusen, von Haushaltsgeräten.

Beispiele für pulverlackierte Oberflächen bzw. Gehäuse, insbesondere Metallgehäuse, für Haushaltsgeräte sind Herde, Kochmulden, Kühl-/Gefrierschränke, Waschmaschinen, Wäschetrockner, Geschirrspüler, Dunstabzugshauben, Kaffee-
10 /Teemaschinen, Bügeleisen, Toaster, Durchlauferhitzer, Warmwasserspeicher, Wasserkocher, Eierkocher, Küchenmaschinen, Haartrockner, Trockner, Friteusen, Brotschneidemaschinen, Mixer, Staubsauger und Händetrockner.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne deren Umfang jedoch zu beschränken.

15 Beispiel 1

a) Herstellung eines Böhmitsols

12,82 g Essigsäure-stabilisiertes (6,4 Gew.-% Essigsäure) Böhmitpulver wurden mit 104,62 0.1n HCl versetzt. Durch
20 anschließende Ultraschallbehandlung (20 Minuten) entstand eine transparente, farblose Lösung, die direkt zur Herstellung des Beschichtungssols weiterverwendet wurde.

b) Herstellung des Beschichtungssols

25 Eine Mischung aus 118,17 g GPTS und 62,50 g Tetraethoxysilan (TEOS) wurde mit 24,3 g des obigen Böhmitsols versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit 18,93 g Aluminiumtributoxyethanolat versetzt. Das resultierende Sol wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann unter Eis-
kühlung mit 93,14 g des obigen Böhmitsols und 79,30 g Butoxyethanol versetzt. Die Topfzeit betrug mehrere Monate bei
30 Lagerung bei 4°C.

c) Herstellung der Beschichtung

Das Beschichtungssol wurde durch Spincoating auf mit Pulverlack beschichtete Bleche aufgetragen. Die Viskosität
des Materials wurde dabei durch die Zugabe von 1-Butanol an den Verarbeitungsprozeß angepaßt. Die Platten wurden
35 5 min bei 25°C abgelüftet und 30 min bei 160°C gehärtet.

d) Charakterisierung

40 Erhalten wurde eine rissige, transparente Beschichtung von 6 µm Dicke auf der pulverlackierten Oberfläche. Die weiteren Eigenschaften sind in Tabelle 1 Spalte 3 zusammengefaßt.

Beispiel 2

a) Herstellung des Böhmitsols

45 12,82 g Essigsäure-stabilisiertes (6,4 Gew.-% Essigsäure) Böhmitpulver wurden mit 104,62 0.1n HCl versetzt. Durch anschließende Ultraschallbehandlung (20 Minuten) entstand eine transparente, farblose Lösung, die direkt zur Herstellung des Beschichtungssols weiterverwendet wurde.

50 b) Herstellung des Beschichtungssols

Eine Mischung aus 118,17 g GPTS und 62,50 g TEOS wurde mit 24,3 g des obigen Böhmitsols versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit 18,93 g Aluminiumtributoxyethanolat versetzt. Das resultierende Sol wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann unter Eiskühlung mit
55 93,14 g des obigen Böhmitsols und 79,30 g Butoxyethanol versetzt. Die Topfzeit betrug mehrere Monate bei Lagerung bei 4°C.

c) Herstellung der Beschichtung

60 In 396,34 g des Beschichtungssols wurden 80,0 g sind 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat unter Rühren gelöst. Das Beschichtungssol wurde durch Spincoating auf mit Pulverlack beschichtete Bleche aufgetragen. Die Viskosität des Materials wurde dabei durch die Zugabe von 1-Butanol an den Verarbeitungsprozeß angepaßt. Die Platten wurden 5 min bei 25°C abgelüftet und 30 min bei 160°C gehärtet.

65 d) Charakterisierung

Erhalten wurde eine rißfreie, transparente Beschichtung von 6 µm Dicke auf der pulverlackierten Oberfläche. Die weiteren Eigenschaften sind in Tabelle 1 Spalte 4 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Eigenschaften unbeschichteter und beschichteter Substrate

Prüfung	Unbeschichtetes Substrat (Pulverlack-Oberfläche)	Nach Beispiel 1 beschichtetes Substrat	Nach Beispiel 2 beschichtetes Substrat
Aussehen ¹ nach der Aushärtung	keine Risse	Risse	keine Risse
Haftung ²	0/0	entfällt wg. Risse	0/0
Temperaturwechselbeständigkeit ³	>12	entfällt wg. Risse	5
Abrieb ⁴	18	entfällt wg. Risse	4
Säurestabilität ⁵	keine Schäden	entfällt wg. Risse	keine Schäden
Backofenspray ⁶	keine Schäden	entfällt wg. Risse	keine Schäden

- ¹Aussehen: Sichtbarkeit von Rissen bei Vergrößerungen 1x bis 40x
- ²Haftung: Gitterschnitt, Tapetest (0=bester Wert)
- ³Temperaturwechsel: 1 Zyklus = 10 min 200°C dann 10 min Abkühlen auf RT
Zyklenzahl bis zur Sichtbarkeit von Rissen bei Vergrößerungen 1x bis 40x
- ⁴Abrieb: Taber Abraser, 1000 Zyklen, 500g Last, CS 10F Räder
Masseverlust in mg/1000 Zyklen
- ⁵Säurestabilität: 30 min Einwirkung von Essigessenz (braun) bei RT und 50°C, Visuelle Bewertung auf Schäden an der Beschichtung
- ⁶Backofenspray: 30 min Einwirkung von Backofenspray bei RT und 50°C, Visuelle Bewertung auf Schäden an der Beschichtung

Patentansprüche

1. Haushaltsgeräte, die auf einer mit einem Pulverlack beschichteten Oberfläche eine kratz- und abriebbeständige Deckschicht aus einem Lack aufweisen, welcher umfaßt:

- Kondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten, wobei die hydrolysierbaren Silane an mindestens einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweisen;
 - einen Härtungskatalysator, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium;
 - nanoskalige anorganische Feststoff-Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm; und
 - mindestens ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe.
2. Haushaltsgeräte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) Aluminiumtributoxyethanolat, Aluminium-sek.-butylat oder eine Mischung beider ist.
3. Haushaltsgeräte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolysierbare Silan mit Epoxidgruppe eine Verbindung der allgemeinen Formel (11) ist:



in welcher die Reste X, gleich oder verschieden voneinander, für eine hydrolysierbare Gruppe stehen und R einen

Glycidyl-oxy-(C₁-C₆)-alkylen-Rest darstellt.

4. Haushaltsgeräte nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolysierbare Silan mit Epoxidgruppe Glycidoxypropyltrimethoxysilan und/oder Glycidoxypropyltriethoxysilan ist.

5. Haushaltsgeräte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen Oxide, Oxidhydrate, Nitride und/oder Carbide von Si, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W sind.

6. Haushaltsgeräte nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten nanoskaligen anorganischen Feststoff-Teilchen Böhmit-Teilchen sind.

7. Haushaltsgeräte nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbaren Silane mit mindestens einer Epoxidgruppe von Komponente a) zusammen mit einer oder mehreren anderen hydrolysierbaren Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Ti, Zr, Al, B, Sn und V hydrolysiert und kondensiert worden sind, wobei die Menge der anderen hydrolysierbaren Verbindungen 80 Mol-%, bezogen auf die insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen, nicht übersteigt.